



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 151 921

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 151 921

(44) 11.11.81 3(51) C 01 C 1/10
C 01 B 17/16

(21) WP C 01 C / 221 004 (22) 09.05.80

(71) siehe (72)

(72) Roland, Klaus, Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

(74) Dipl.-Jur. Siegfried Walther, VEB Komplette Chemieanlagen
Dresden, 8012 Dresden, PSF 184

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von schwefelwasserstoff- und
ammoniakhaltigen Wässern

(57) Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem ein ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, das auch CO₂ und organische Bestandteile enthält, derartig aufgearbeitet wird, daß neben gereinigtem Wasser auch eine weiterverarbeitungsfähige wäßrige NH₃-Lösung und ein zur Schwefelgewinnung geeignetes H₂S-CO₂-Gemisch entsteht. Die Erfindung ist dadurch charakterisiert, daß ein NH₃- und H₂S-haltiges Wasser, insbesondere ein Kondensat, mit im Kreislauf gefahrener Alkalikarbonatlösung versetzt, das NH₃ von einem Inertgas absorbiert, das NH₃-Inertgasgemisch getrennt und das NH₃ mit H₂O in eine wäßrige NH₃-Wertstofflösung überführt wird. Die sulfidhaltige Alkalikarbonatlösung wird durch Gegenstrombehandlung mit H₂O-Dampf regeneriert und dem Kreislaufprozeß wieder zugeführt. Die dabei entstehenden Brüden werden einer Kondensation unterzogen, das nicht-kondensierte H₂S-CO₂-Gemisch als Wertstoffgemisch abgezogen und das Kondensat, das die gesamten im beladenen Wasser enthaltenen gelösten organischen Bestandteile enthält, teils als Rückfluß, teils einer thermischen oder mechanischen Trennstufe zur Gewinnung der organischen Bestandteile zugeführt.

Hierbei wird die Alkalität des Abfallwassers durch Zugabe von Natriumhydroxid so weit erhöht, daß das Ammoniak im wesentlichen vollständig als gelöstes Gas im Abfallwasser vorliegt. Anschließend wird das Ammoniak mit Hilfe von im Kreislauf gefahrener Luft ausgetrieben und nachfolgend durch Gegenstromkontakt mit einer verdünnten organischen Säure zu einer verwertbaren Ammoniak-salzlösung aufgearbeitet. Dieses Verfahren hat den Nach-

teil, daß das vom Ammoniak befreite Abwasser stark alkalisch ist und nachfolgend in einer weiteren Verfahrensstufe aufbereitet werden muß.

Aus der DE-OS 2330 888 ist ein Verfahren zur Entfernung gasförmiger Verunreinigungen aus Wasser bekannt. Hierbei werden die gasförmigen Verunreinigungen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid durch Einblasen von Dampf aus dem Wasser gemeinsam entfernt und anschließend durch geeignete Lösungsmittel gemeinsam bzw. auch selektiv zurückgewonnen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß für die Rückgewinnung der in den Lösungsmitteln absorbierten Gasen ein hoher Aufwand erforderlich ist.

Ziel der Erfindung ist es, ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltige Abwässer und Kondensate, welche Kohlendioxid und organische Bestandteile enthalten, bei geringem apparativen Aufwand zu reinigen und die darin enthaltenen Wertstoffe weiterverarbeitungsfähig zu gewinnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufarbeitung von Ammoniak-, Schwefelwasserstoff-, Kohlendioxid und organische Bestandteile enthaltende Wasser zu entwickeln, bei dem das Ammoniak sowie der Schwefelwasserstoff frei von organischen Bestandteilen nahezu vollständig als weiterverarbeitbare Wertstoffe gewonnen werden können. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser zur chemischen Freisetzung des Ammoniak mit konzentrierter Alkalikarbonatlösung vermischt wird, die zuvor auf 298 K gekühlt im Gegenstrom aus dem Ammoniak-Desorptionsgas-Gemisch Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und gelöste organische Bestandteile entfernt hat. Der Desorptionsprozeß zur Entfernung des Ammoniak aus dem Wasser erfolgt bei 310 - 340 K. Das Desorptionsgas wird im Gegenstrom zu dem Gemisch aus Wasser und Alkalikarbonatlösung geführt.

Die beladene Alkalikarbonatlösung wird nachfolgend mit

Wasserdampf regeneriert. Die regenerierte Alkalikarbonatlösung wird zur Einstellung der Desorptionstemperatur verwendet, dabei abgekühlt und nachfolgend rezykliert. Die dabei entstehenden Brüden werden einer Kondensation unterworfen, wobei nichtkondensierter Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid als Wertstoffgemisch abgeführt werden. Das Kondensat, das die gesamte im Ausgangswasser enthaltene Menge an gelösten organischen Bestandteilen enthält, wird teils als Rückfluß verwendet, teils in bekannter Weise, z.B. durch Destillation, aufgearbeitet. Das vom Desorptionsgas desorbierte Ammoniak wird im Gegenstrom mit Wasser behandelt, wobei das Desorptionsgas regeneriert wird und eine verwertungsfähige wäßrige Ammoniaklösung entsteht. Das Desorptionsgas wird danach rezykliert. Als Desorptionsgas verwendet man vorteilhafterweise Schwelgas, das in den betroffenen Industriezweigen anfällt.

Zur Erreichung einer hohen Konzentration an Ammoniak in der wäßrigen Ammoniaklösung muß das beladene Wasser einen relativ hohen Ammoniakgehalt ausweisen. Dieser Ammoniakgehalt kann in Abhängigkeit von der Konzentration der Kaliumkarbonatlösung unterschiedlich hoch sein.

Als beladenes Wasser können alle bei der Erdölverarbeitung und Kohleveredlung anfallenden Abwasser und Kondensate eingesetzt werden.

Mit steigendem Gehalt an NH_3 im beladenen Wasser können bessere Qualitäten der wäßrigen NH_3 -Lösung erzielt werden. Deshalb macht sich in den meisten Fällen eine Aufkonzentration der anfallenden Wässer und Kondensate erforderlich.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in der umweltgerechten Abtrennung der Inhaltsstoffe vom Wasser und in der Gewinnung des Inhaltsstoffes Ammoniak in Form einer weiterverarbeitungsfähigen wäßrigen Ammoniaklösung mit mehr als 20 % Ammoniak, die frei von Schwefelsulfid und organischen Bestandteilen ist, und des Inhaltsstoffes Schwefelwasserstoff in Form eines gasförmigen Schwefelwasserstoff-Kohlendioxid-Gemisches mit

Über 50 % Schwefelwasserstoff, das ebenfalls frei von organischen Bestandteilen ist und in einem Clausofen zur Schwefelgewinnung eingesetzt werden kann. Die Rückgewinnung der Wertstoffe erfolgt nahezu vollständig aus dem Wasser. Der energetische und apparative Aufwand ist im Vergleich zu anderen bekannten Verfahren gering. Die Erfindung wird am nachfolgenden Beispiel erläutert.

Beispiel

Das Kondensat einer Schwelerei enthält 175 g pro Liter Schwefelwasserstoff, 155 g pro Liter Ammoniak, 58 g pro Liter Kohlendioxid und 5 g pro Liter organische Bestandteile, die im Wasser gelöst sind. Dieses Kondensat gelangt in die Desorptionskolonne 1. Hier wird es mit einer konzentrierten Kaliumkarbonatlösung (75 g/100 g H_2O), die der Desorptionskolonne 1 mit einer Temperatur von 298 °K zugeführt wird, vermischt. Die Kaliumkarbonatlösung reagiert mit dem im Kondensat enthaltenem Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid zu Kaliumhydrogenkarbonat, wodurch sich die Alkalität dieser Lösung erhöht und das Ammoniak fast vollständig als gelöstes Gas vorliegt. Die Temperatur in der Desorptionskolonne 1 beträgt 333 K. Vom Sumpf der Desorptionskolonne 1 wird dem Kaliumkarbonatlösung-Kondensat-Gemisch ein Schwelgas als Desorptionsgas entgegengeführt. Das Schwelgas desorbiert das Ammoniak aus dem Flüssigkeitsgemisch und wird im oberen Teil der Kolonne durch gekühlte Kaliumkarbonatlösung von restlichen Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und organischen Bestandteilen befreit. Das Ammoniak-Schwelgas-Gemisch verläßt die Desorptionskolonne 1 am oberen Teil und tritt in den unteren Teil der nachfolgenden Kolonne 3 ein. In ihr wird das Ammoniak mit Hilfe von im oberen Teil der Kolonne 3 zugegebenem Wasser aus dem Schwelgas-Ammoniak-Gemisch ausgewaschen und dadurch als Ammoniakwasser mit einem Ammoniakgehalt von 21 % gewonnen. Das von Ammoniak befreite und dadurch regenerierte Schwelgas verläßt die Kolonne 3 im oberen Teil und wird mit

Hilfe eines Gebläses 4 zurück zur Desorptionskolonne 1 gefördert. Die in der Desorptionskolonne 1 entstehende sulfidhaltige Kaliumkarbonatlösung wird nach Erwärmung im Wärmeübertrager 5 in den oberen Teil der Kolonne 6 gefördert. Hier wird durch Gegenstrombehandlung mit Wasserdampf der Schwefelwasserstoff, das Kohlendioxid, Restammoniak sowie die gelösten organischen Bestandteile aus der Kaliumkarbonatlösung entfernt. Die sich dabei bildenden Brüden werden einer Kondensation im Kondensator 8 unterzogen und das dabei nicht kondensierte Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid wird als Wertstoffgemisch abgezogen. Der Schwefelwasserstoffgehalt dieses Wertstoffgemisches beträgt 52 %. Das dabei entstandene Kondensat enthält hauptsächlich alle im Ausgangskondensat vorhandenen gelösten organischen Bestandteile und wird zur Erhöhung der Trennwirkung der Kolonne 6 sowie zur Einstellung der Konzentration der Kaliumkarbonatlösung als Rückfluß in die Kolonne 6 zurückgegeben und die darüber hinaus vorhandene Menge zur Rückgewinnung der organischen Bestandteile einer geeigneten Destillationsstufe zugeführt. Die durch die Behandlung mit Wasserdampf regenerierte Alkalikarbonatlösung verläßt die Kolonne 6 im unteren Teil und überträgt ihre Wärme im Wärmeübertrager 5 auf die beladene Kaliumkarbonatlösung, erwärmt danach den Inhalt der Desorptionskolonne 1 und wird nachfolgend in einem Kühler 2 auf 298 K abgekühlt, wodurch die Reinigungswirkung auf das der Desorptionskolonne 1 entweichende Schwelgas Ammoniak-Gemisch verbessert wird. Die Kaliumkarbonatlösung wird ständig im Kreislauf gefahren. Als Verfahrensprodukte gewinnt man aus dem Ausgangskondensat eine wäßrige mindestens 20 %ige Ammoniaklösung, die weiterverarbeitungsfähig ist sowie ein clausofenfähiges Schwefelwasserstoff-Kohlendioxid-Gemisch. Die organischen Bestandteile können durch einfache Destillation vom verbleibenden Wasser abgetrennt werden. Die Ammoniakausbeute betrug 92 %.

1. Verfahren zur Aufarbeitung von ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltigen Wässern, die außerdem noch Kohlendioxid und gelöste organische Bestandteile enthalten, bei dem das Ammoniak chemisch freigesetzt, mit einem Desorptionsgas aus dem Kondensat desorbiert wird und danach durch eine Absorption zu einer Wertstofflösung unter Regenerierung und Rezyklisierung des Desorptionsgases aufgearbeitet wird, gekennzeichnet dadurch, daß die chemische Freisetzung des Ammoniak aus dem Kondensat mit einer im Kreislauf gefahrenen konzentrierten Alkalikarbonatlösung erfolgt, die zuerst als gekühlte Alkalikarbonatlösung im Gegenstrom das Desorptionsgas-Ammoniak-Gemisch von Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und gelösten organischen Bestandteilen reinigt mit dem beladenen Wasser vermischt wird, aus diesem ebenfalls Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und organische Bestandteile löst, nachfolgend mit Wasserdampf im Gegenstrom regeneriert und danach rezyklisiert wird, die Desorption bei 310 - 340 K sowie die nachfolgende Absorption des Ammoniak mit reinem Wasser zu einer wäßrigen Ammoniakwertstofflösung durchgeführt wird, die bei der Regeneration der Alkalikarbonatlösung entstehenden Brüden einer Kondensation unterworfen werden, die dabei nicht kondensierten Schwefelwasserstoff- und Kohlendioxidbestandteile als Wertstoffgemisch abgeführt sowie das Kondensat, das die gesamten im beladenen Wasser enthaltenen organischen Bestandteile enthält, z.T. als Rückfluß verwendet zum anderen Teil in bekannter Weise aufgearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkalikarbonatlösung eine Kaliumkarbonatlösung verwendet wird.

1 00 1090.000000

